

M/73212-US
DE 1195 742

(14)

Vol. 63, 1965

9817

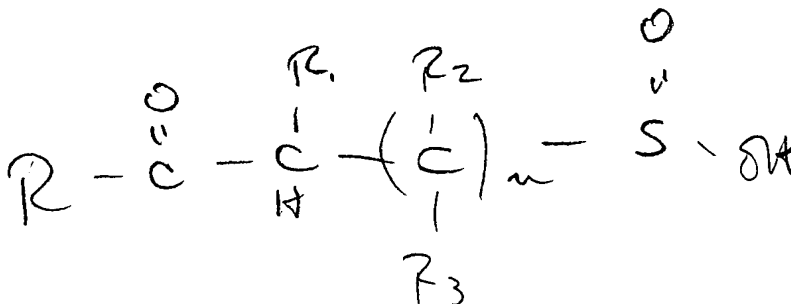
33—Aliphatic

Me₂CO. Catalyst regeneration was successful in every case.

Anita C. Lee

Ketosulfinic acids as redox components for polymerization. Farbenfabriken Bayer A.-G. (by Robert Schmitz-Josten and Heino Logemann). Ger. 1,195,742 (Cl. C 07c), July 1, 1965, Appl. Oct. 2, 1962; 3 pp. Contrary to most free sulfinic acids, free ketosulfinic acids are air-stable may be stored, and are useful as redox components for polymerizations. In the acids RCO-CHR'(CR²R³)_nSO₂H, R is alkyl, cycloalkyl, or aryl; R¹ is H, alkyl, or aryl, preferably substituted by CO₂R, CN, SO₂R or COR groups; R² and R³ are H, alkyl, or aryl; n is 1-4. Et ethylideneacetoacetate (60 g.) and 40 g. concd. HCl are dropped simultaneously with cooling at 20° into a mixt. of 90 g. Na formaldehydesulfoxylate and 100 g. H₂O; crystn. begins. Stirring 2 hrs. with ice-cooling, filtering, and washing the crystals with a little cold H₂O gives 52 g. AcCH(CO₂Et)CHMeSO₂H (I). Alternatively, 16 g. Et ethylideneacetoacetate is dropped at 0° into a soln. of 20 g. Na dithionite in 100 ml. H₂O, the ester dissolved and the soln. neutralized with 28 ml. 4N H₂SO₄ to pH 1 to give on workup I (EtOAc). Similarly are prepd. the following AcCHRCR¹R²SO₂H: (R, R¹, R², and m.p. given): CO₂Et, H, Me, 101° (105-7°); CO₂Me, H, Me, 95-6°; CO₂Me, H, Et, 104°; CO₂Me, H, H, —; Ac, H, Me, 164-8°. —

I. Scriabine



I against 574 nm wavelength.

ST kaolin bleaching dithionite; coating paper bleached clay; oxystarch
bleached clay coating

IT Kaolin, uses and miscellaneous
RL: USES (Uses)
(bleaching of, with sodium dithionite)

IT Paper
(coatings on, of sodium dithionite-bleached clays contg. oxystarch)

IT Bleaching
(of kaolin, with sodium dithionite)

IT Coating materials
(sodium dithionite-bleached clays contg. oxystarch, on paper)

IT Clays, uses and miscellaneous
RL: USES (Uses)
(sodium dithionite-bleached, coatings from oxystarch and, for paper)

IT 7775-14-6
RL: USES (Uses)
(bleaching with, of kaolin)

IT 9005-25-8D, oxidized
RL: USES (Uses)
(coatings, contg sodium dithionite-bleached clays, on paper)



AUSLEGESCHRIFT

1 195 742

Int. Cl.:

C 07 c

Deutsche Kl.: 12 o - 23/03

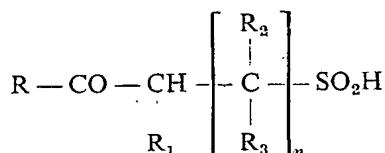
Nummer: 1 195 742
 Aktenzeichen: F 37937 IV b/12 o
 Anmeldetag: 2. Oktober 1962
 Auslegetag: 1. Juli 1965

1

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer, stabiler, ketogruppenhaltiger Sulfinsäuren aus ungesättigten Carbonylverbindungen bzw. deren Aldehyd-Anlagerungsprodukten.

Bekanntlich haben Sulfinsäuren wegen ihrer starken Reduktionswirkung für verschiedene Anwendungsgebiete Bedeutung erlangt. Insbesondere sei ihre Verwendung als Redoxkomponente in der Substanz- oder Emulsionspolymerisation erwähnt. Hinderlich ist jedoch die schlechte Haltbarkeit der freien Sulfinsäuren, die oftmals auch durch Luftabschluß nicht entscheidend verbessert wird, weshalb man sie zumeist in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Basen aufbewahrt. Für die Verwendung müssen dann die Sulfinsäuren durch Zusatz von starken Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, in Freiheit gesetzt werden. Derartige sulfinsäuren Salze sind in organischen Lösungsmitteln wie auch in den zu polymerisierenden Monomeren z. B. bei der Substanz- oder Perlpolymerisation praktisch unlöslich und verteilen sich daher schwierig.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Ketosulfinsäuren der allgemeinen Formel



worin R ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest, R_1 ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Arylrest, vorzugsweise jedoch negative Gruppen wie $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{COR}$, wobei R und R_1 auch ringförmig gebunden sein können, R_2 und R_3 Wasserstoffatome, Alkyl- oder Arylgruppen und $n = 1$ bis 4 bedeuten, gefunden, bei dem in situ gebildete Sulfoxylsäure und deren labile Additionsprodukte mit ungesättigten Carbonylverbindungen bzw. aus Aldehyden und Carbonylverbindungen in situ entstandenen ungesättigten Carbonylverbindungen umgesetzt werden. Unter Verbindungen, welche Sulfoxylsäure in Freiheit setzen, seien verstanden z. B. die Oxymethansulfinsäure (Rongalitsäure, Oxyäthansulfinsäure, Natriumdithionit, Diformaldehydsulfoxylsäure $\text{SO}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$, Methoxydiformaldehydsulfoxylsäure $\text{CH}_3\text{O} - \text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Als ungesättigte Carbonylverbindungen seien erwähnt: Vinylmethylketon, Vinylphenylketon, Divinylketon, Alkyliden- bzw. Arylidenacetessigester, Benzalacetone, Alkyliden- bzw. Arylidenacetylacetone. Die Umsetzung

Verfahren zur Herstellung von Ketosulfinsäuren

Anmelder:
 Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
 Leverkusen

Als Erfinder benannt:
 Dr. Robert Schmitz-Josten, Köln-Stammheim;
 Dr. Heino Logemann, Leverkusen

2

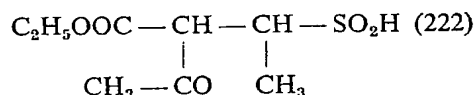
wird in Gegenwart von Mineralsäuren bei Temperaturen von etwa 0 bis $+50^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die nach dem Verfahren erhaltenen neuen Ketosulfinsäuren zeigen auch in Form der freien Säure eine bemerkenswerte Lagerfähigkeit, so daß diese Sulfinsäuren auch nach langer Lagerung noch ihre Reduktionskraft besitzen. Weiterhin sind solche Ketosulfinsäuren in den üblichen organischen Lösungsmitteln ausreichend löslich, so daß ihre Verwendung für viele Zwecke möglich und erleichtert wird.

Es kann angenommen werden, daß diese Sulfinsäuren sich durch reversible Anlagerung des H-Atoms der Sulfinsäure an die Carbonylgruppe unter Bildung von α -Oxyalkylsulfonen stabilisieren. Sie lassen sich mit Natronlauge z. B. in wäßriger Lösung und Phenolphthalein als Indikator als freie Säure titrieren.

Beispiel 1

Zu einer Mischung aus 90 g formaldehydsulfoxylsaurem Natrium und 100 g Wasser tropft man unter Kühlung bei 20°C 60 g Äthylidenacetessigsäureäthylester und gleichzeitig 40 g konzentrierte Salzsäure zu, wobei Kristallisation eintritt. Anschließend rührt man noch 2 Stunden unter Eiskühlung nach und saugt die Kristalle ab. Diese werden mit wenig eiskaltem Wasser zweimal ausgewaschen. Ausbeute 52 g, Schmelzpunkt 95 bis 98°C . Durch mehrmalige Kristallisation aus Essigester erhält man die reine Substanz der Formel

F. = 101°C .

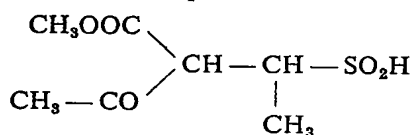
Analyse:

Berechnet ... C 43,3%, H 6,31%, S 14,4%;
 gefunden ... C 43,65%, H 6,40%, S 14,58%.

Die Verbindung ist in kristallisierter Form jahrelang haltbar.

Beispiel 2

Zu einer Lösung von 90 g formaldehydsulfoxylsaurem Natrium in 300 cm³ Wasser läßt man zugleich unter Eiskühlung 45 g Äthyliden-acetessigsäuremethylester und 60 cm³ 10n-Schwefelsäure zutropfen und rührt noch einige Zeit nach. Nachdem Verdünnen mit Wasser saugt man das Reaktionsprodukt ab, welches mit Wasser ausgewaschen wird. Es hat einen Schmelzpunkt von 104°C. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol oder Auskochen mit Äther wird das als Hauptprodukt entstehende Sulfon C₁₄H₂₂O₆S vom F. = 151°C abgetrennt. Aus der Mutterlauge erhält man in geringer Ausbeute die Sulfinsäure vom Schmelzpunkt 95 bis 96°C.



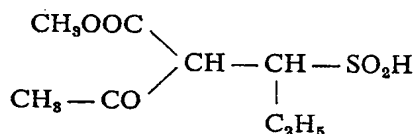
(Molgewicht 208)

Analyse:

Berechnet ... C 40,4%, H 5,8%, S 15,4%;
 gefunden ... C 40,5%, H 5,95%, S 15,1%.

Beispiel 3

100 g formaldehydsulfoxylsaures Natrium, 100 cm³ Wasser und 30 g Propylidenacetessigsäuremethylester werden bei 25°C langsam mit 30 g 10n-Schwefelsäure versetzt. Nach kurzem Nachrühren werden die Kristalle abgesaugt und mit Wasser und Petroläther ausgewaschen. Das Rohprodukt (20 g) wird aus Essigsäure umkristallisiert, Schmelzpunkt 104°C.



Analyse C₈H₁₄O₆S (Molgewicht 222).

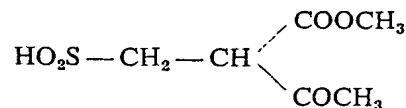
Berechnet ... C 43,3%, H 6,3%, S 14,4%;
 gefunden ... C 43,25%, H 6,1%, S 14,55%.

Beispiel 4

65 g Acetessigäthylester und 22 g Acetaldehyd werden bei -15°C mit einer Lösung von 2 g Kaliumkarbonat in 5 g Wasser tropfenweise versetzt und durch starke Kühlung die Reaktionswärme abgeführt. Man rührt noch 1 1/2 Stunden bei -10°C nach (Lösung I). 153 g formaldehydsulfoxylsaures Natrium werden mit 150 g Eiswasser angerührt und bei 0 bis 10°C mit 30 g Essigsäure und gleich darauf mit Lösung I versetzt. Anschließend wird die Lösung mit etwa 20 g konzentrierter Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 3 bis 3,5 angesäuert und auf 25°C erwärmt und 15 Stunden bei 20 bis 25°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit konzentrierter Salzsäure übersättigt und bis zur Kristallisation stehen gelassen. Das isolierte Produkt erwies sich als identisch mit dem in Beispiel 1 beschriebenen.

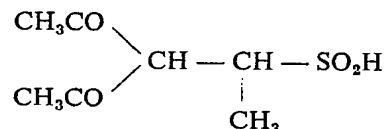
Beispiel 5

580 g Acetessigsäuremethylester, 800 g formaldehydsulfoxylsaures Natrium werden in 2 l Wasser bei 25°C umgesetzt (2 Stunden bzw. über Nacht). Nach dem Ausäthern eines nicht umgesetzten Anteils von Acetessigester wird die Lösung im Vakuum bis zur Kristallisation eingedampft. Durch Ansäuern läßt sich daraus die Sulfinsäure der Formel



erhalten.

Beispiel 6



Zu 32 g formaldehydsulfoxylsaurem Natrium, gelöst in 100 ml Wasser, tropft man unter Eiskühlung 12,6 g Äthyliden-acetylaceton hinzu, wobei der pH-Wert mit 38 ml 4n-Schwefelsäure auf 2 bis 3 gehalten wird und rührt 3 Stunden nach. Dann wird der pH-Wert durch weiteren Säurezusatz auf 1 eingestellt und der Ansatz unter Kühlung stehengelassen. Die ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und fraktioniert kristallisiert. Das Reaktionsprodukt wird als leicht wasserlösliche Fraktion vom Schmelzpunkt 164 bis 168°C erhalten.

Beispiel 7

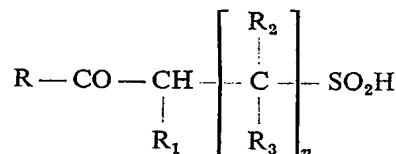
Zu einer Lösung von 20 g Natriumdithionit in 100 ml Wasser tropft man bei 0°C 16 g Äthylidenacetessigester. Nachdem sich dieser gelöst hat, stellt man die Lösung mit 28 ml 4n-Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 1 und läßt sie bis zur Kristallisation stehen. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mehrmals aus Essigsäureäthylester umkristallisiert. Schmelzpunkt: 105 bis 107°C; Schwefelgehalt: 14,7% (theoretisch 14,4%). Es ist mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Produkt identisch.

Beispiel 8

Zu einer Lösung von 20,5 g Natriumdithionit in 100 ml Wasser werden 12,6 g Äthyliden-acetylaceton bei 0°C getropft und durch portionsweise Zugabe von 50 Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 2 bis 3 gehalten. Nach etwa 2 Stunden wird durch weiteren Säurezusatz auf pH 1 eingestellt. Insgesamt werden 30 ml einer 4n-Schwefelsäure verbraucht. Nach längerem Stehen bei 0°C kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 164 bis 168°C.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Ketosulfinsäuren der allgemeinen Formel



worin R ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest, R₁ ein Wasserstoffatom oder

einen Alkyl- oder Arylrest, vorzugsweise jedoch negative Gruppen, wie $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{R}$, $-\text{COR}$, wobei R und R_1 auch ringförmig gebunden sein können, R_2 und R_3 Wasserstoffatome, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen und $n = 1$ bis 4 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß in situ gebildete Sulfoxylsäure und deren labile Additionsprodukte mit ungesättigten Carbonylverbindungen bzw. aus Aldehyden und Carbonylverbindungen in situ entstandenen ungesättigten Carbonylverbindungen bei Temperaturen zwischen 0 und $+50^\circ\text{C}$ in Gegenwart von Mineralsäuren umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß formaldehydsulfoxylsaures Natrium mit Alkylidenacetessigsäureestern umgesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß formaldehydsulfoxylsaures Natrium mit Alkylidenacetylacetonen umgesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumdithionit mit Alkylidenacetessigsäureestern umgesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumdithionit mit Alkylidenacetylacetonen umgesetzt wird.